

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 39 17 324 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 17 324.0
㉔ Anmeldetag: 27. 5. 89
㉕ Offenlegungstag: 29. 11. 90

㉖ Int. Cl. 5:
C 08 L 77/00

C 08 L 71/12
C 08 L 23/02
C 08 L 21/00
C 08 K 7/00
// (C08L 71/12,51:08)
(C08L 23/02,33:02)
(C08L 23/02,35:00)
(C08K 7/00,7:02,7:06,
3:34)H01B 3/30,
B60B 7/00

DE 39 17 324 A 1

㉗ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:
Muehlbach, Klaus, Dr., 6148 Heppenheim, DE;
Boehlke, Klaus, Dr., 6717 Hessheim, DE; Theysohn,
Rainer, Dr., 6710 Frankenthal, DE

㉙ **Thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyamiden und Polyphenylenethern**

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- A) 5 bis 95,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- B) 4 bis 70 Gew.-% eines Polyphenylenethers und
- C) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Olefincopolymerisats, welches aus
 - C₁) 96 bis 91 Gew.-% eines α -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen und
 - C₂) 4 bis 9 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure aufgebaut ist,sowie darüber hinaus
- D) 0 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats,
- E) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen und
- F) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels.

DE 39 17 324 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 5 A) 5 bis 95,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
 B) 4 bis 70 Gew.-% eines Polyphenylenethers und
 C) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Olefincopolymerisats, welches aus
 C₁) 96 bis 91 Gew.-% eines α -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen und
 C₂) 4 bis 9 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure
 10 aufgebaut ist,

sowie darüber hinaus

- 15 D) 0 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats,
 E) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen und
 F) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formkörper, die unter Verwendung dieser Formmassen als wesentliche Komponenten erhältlich sind.

20 Mischungen aus Polyphenylenethern und Polyamiden weisen nur in den Fällen gute mechanische Eigenschaften auf, wenn Phasenhaftung und Phasendispersierung der beiden Polymeren durch geeignete Zusatzstoffe im ausreichenden Maß gewährleistet ist.

Geeignete Zusatzstoffe sind z. B. säuremodifizierte Olefincopolymerisate, wie sie allgemein in der WO 87/540 für Blends aus Polyphenylenethern und Polyamiden beschrieben sind.

25 Weiterhin sind aus der EP-A-236 593 und der EP-A-236 596 Mischungen aus Polyphenylenethern und Polyamiden bekannt, die u. a. Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere zur Verbesserung der Schlagzähigkeit enthalten. Ausweislich der Beispiele werden Copolymerisate aus 82 Gew.-% Ethylen und 18 Gew.-% Ethylacrylat verwendet.

Formkörper aus den beschriebenen Formmassen weisen nur einzelne Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften auf. Insbesondere bei füllstoffhaltigen Formkörper verschlechtern sich die Zähigkeitseigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und multiaxiale Zähigkeit. Die Abriebfestigkeit der Formteile ist nicht ausreichend, insbesondere bei Formteilen, die Verbindungsstücke zu Metallhalterungen oder Metallflächen enthalten.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, die ein gutes Gesamtspektrum der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

35 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die eingangs definierten Formmassen gelöst.

Bevorzugte Massen dieser Art und ihre Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

40 Diese als Komponente A) in den Massen enthaltenen Polyamide sind an sich bekannt und umfassen die halbkristallinen und amorphen Harze mit Molekulargewichten (Gewichtsmittelwerten) von mindestens 5000, die gewöhnlich als Nylon bezeichnet werden. Solche Polyamide sind z. B. in den amerikanischen Patentschriften 20 71 250, 20 71 251, 21 30 523, 21 30 948, 22 41 322, 23 12 966, 25 12 606 und 33 93 210 beschrieben.

Die Polyamide können z. B. durch Kondensation äquimolarer Menge einer gesättigten oder einer aromatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit einem gesättigten oder aromatischen Diamin, welches bis 14 Kohlenstoffatome aufweist oder durch Kondensation von ω -Aminocarbonsäuren oder Polyaddition von Lactamen hergestellt werden.

45 Beispiele für Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 66), Polyhexamethylenazelaensäureamid (Nylon 69), Polyhexamethylensebacinsäureamid (Nylon 610), Polyhexamethylenododecandisäureamid (Nylon 612), die durch Ringöffnung von Lactamen erhaltenen Polyamide wie Polycaprolactam, Polylaurinsäurelactam, ferner Poly-11-aminoundecansäure und ein Polyamid aus Di(p-aminocyclohexyl)-methan- und Dodecandisäure.

50 Es ist auch möglich, gemäß der Erfindung Polyamide zu komponenten, die durch Copolykondensation von zwei oder mehr der obengenannten Polymeren oder ihrer Komponenten hergestellt worden sind, z. B. Copolymere aus Adipinsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure und Hexamethyldiamin oder Copolymere oder Caprolactam, Terephthalsäure und Hexamethyldiamin. Bevorzugt werden lineare Polyamide mit einem Schmelzpunkt über 200°C.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und 55 Polycaprolactam sowie Polyamid 6/6T und Polyamid 66/6T. Die Polyamide weisen im allgemeinen eine relative Viskosität von 2,0 bis 5 auf, bestimmt an einer 1 gew.-%igen Lösung in 96%iger Schwefelsäure bei 23°C, was einem Molekulargewicht von etwa 15 000 bis 45 000 entspricht. Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2,5 bis 3,5, insbesondere 2,6 bis 3,4 werden bevorzugt verwendet.

60 Außerdem seien noch Polyamide erwähnt, die z. B. durch Kondensation von 1,4-Diaminbutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z. B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Der Anteil der Polyamide A) an den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt 5 bis 95,5, vorzugsweise 15 bis 94 und insbesondere 25 bis 60 Gew.-%.

65 Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 4 bis 70, bevorzugt 4 bis 60 und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines Polyphenylenethers. Es können unmodifizierte Polyphenylenether B₁) oder modifizierte Polyphenylenether B₂) sowie Mischungen aus B₁) und B₂) verwendet werden. Bevorzugt sind modifizierte Polyphenylenether B₂) und Mischungen aus B₁) und B₂), die 55 bis 95 Gew.-% eines modifizierten Polyphenylenethers B₂) enthalten.

Die Polyphenylenether weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 80 000, vorzugsweise von 20 000 bis 60 000 auf.

Dies entspricht einer relativen Viskosität η_{rel} von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung in Chloroform bei 25°C.

Die unmodifizierten Polyphenylenether B₁) sind an sich bekannt und werden vorzugsweise durch oxidative Kupplung von in o-Position disubstituierten Phenolen hergestellt.

Als Beispiel für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Brom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z. B. Methyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxyreste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z. B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Polyphenylenether eingesetzt, die mit vinylaromatischen Polymeren verträglich, d. h. ganz oder weitestgehend in diesen Polymeren löslich sind (vgl. A. Noshay, Block Copolymers, S. 8 bis 10, Academic Press, 1977 und O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 117 bis 189).

Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diethoxy-1,4-polyphenylen)ether, Poly(2-methoxy-6-methoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-phenylen)ether, Poly-(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-phenylen-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen)ether. Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)ether und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether.

Weiterhin sind Pfropfcopolymere aus Polyphenylenether und vinylaromatischen Polymeren wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol geeignet.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis C und, sofern vorhanden, D, E und F, des Phasenvermittlers G) enthalten. Die Komponente G) erhöht, wenn sie vorhanden ist, die Verträglichkeit zwischen Polyamid und Polyphenylenether und wird vorteilhaft in Mengen von 0,05 bis 30 Gew.-%, insbesondere bei der Verwendung eines unmodifizierten Polyphenylenethers B₁) in den erfindungsgemäßen Formmassen. Unter einem Phasenvermittler G) wird eine Substanz verstanden, die das Mischen zweier nicht verträglicher Polymerisate erleichtert und die Haftung zwischen den Phasen in solchen Systemen verbessert (s. z. B. O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, Acad. Press 1979, Kap. 1). In der Praxis bedeutet dies, daß die Tendenz zur Delaminierung in mehrphasigen Polymersystemen reduziert wird. Solche Phasenvermittler für A) und B) sind an sich bekannt.

Es können beispielsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A bis C und, sofern vorhanden, D, E und F, eines Dienpolymeren b₁₁), einer Epoxidverbindung b₁₂) oder einer Verbindung b₁₃), die im Molekül mindestens eine C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung und mindestens eine Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogen-benzylgruppe aufweist, eingesetzt werden. Solche Stoffe werden z. B. in der EP-A 24 120 beschrieben. Es kann sich bei b₁₁) um flüssiges Polybutadien, Polyisopren, Poly-1,3-pentadien oder deren Copolymere mit Styrol, α -Methylstyrol und p-Hydroxystyrol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichtes von 150 bis 10 000 handeln.

Als epoxidhaltige Verbindung b₁₂) kommen Epoxidharze aus Epichlorhydrin und Polyhydroxyphenolen wie Bisphenol A, Hydrochinon oder Resorcin sowie Glycidether-modifizierte Phenol- oder Kresolnovolake, Phenoxharze in Frage. Weiterhin können Epoxidharze aus Epichlorhydrin und Polyhydroxyalkoholen wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Glycerin, Trimethylolethan und Pentaerythrit sowie Glycidether von Phenolen oder aliphatischen Alkoholen, Glycidyl- oder Epoxy-derivate von Aminen z. B. das Diglycidyl-derivat von Anilin verwendet werden. Außerdem können epoxidierte natürliche ungesättigte Öle und Epoxidierungsprodukte der oben erwähnten niedermolekularen Dienpolymeren b₁₁) eingesetzt werden. Unter den Verbindungen b₁₃) versteht man z. B. Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurehydrazid, Dichlormaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Maleinsäure, Fumarsäure, deren Amide, Diamide, Monoester, Diester, Bisamide oder Bismaleinimide von C₁- bis C₂₀-Alkan- oder Arylendiaminen, natürliche Fette und Öle wie Sojabohnenöl, ungesättigte Säuren, wie (Meth)acrylsäure, deren Ester, Amide oder Anhydride, ungesättigte Alkohole, wie Allyl- oder Crotylalkohol, Methylvinylcarbinol oder Propargylalkohol, ungesättigte Amine wie Allyl- oder Crotylamin oder Addukte aus den Dienpolymeren b₁₁) und Maleinsäureanhydrid.

Als Phasenvermittler G) kommen weiterhin vinylaromatische Polymere, die eine der oben unter b₁₃) genannten funktionellen Verbindungen enthalten, in Mengen von 2 bis 30, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis C und, sofern vorhanden, D, E und F, der erfindungsgemäßen Formmassen, in Frage. Diese Polymeren werden durch Copolymerisation von vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol, α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol mit oben unter b₁₃) genannten copolymerisierbaren funktionalisierten Monomeren oder durch Aufpfropfen dieser Monomeren auf vinylaromatische Polymere wie Polystyrol erhalten. Solche Verträglichkeitsvermittler sind z. B. aus den Schriften EP-A 46 040, EP-A 147 874, EP-A 255 184, DE-A 35 35 273 oder DE-A 36 19 224 bekannt. Geeignet sind auch Styrolmaleinsäurecopolymere oder mit Maleinsäureanhydrid modifizierte, gegebenenfalls teilhydrierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere.

Als Komponente G) kommen weiterhin in Frage 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A bis C und

sofern vorhanden, D, E und F, oxidierte Polyolefine gemäß EP-A 164 767.

Ebenfalls geeignet sind 0,05 bis 10 Gew.-% Siliciumverbindungen, die im Molekül mindestens eine Si—O—C-Gruppe und eine C—C-Doppel-, C—C-Dreifachbindung oder eine nicht direkt an Si gebundene Amino- oder Merkapto-Gruppe aufweisen wie γ -Aminopropyl-triethoxy-silan oder Vinyl-tris-(2-methoxy-ethoxy)silan. Solche

Verbindungen sind aus der EP-A 182 163 bekannt.

Funktionalisierte oder modifizierte Polyphenylenether (B₂) sind an sich bekannt, z. B. aus WO-A 86/01 086, WO-A 87/00 540, EP-A-222 246, EP-A-223 116 und EP-A-254 048.

Üblicherweise wird der Polyphenylenether B₁) durch Einbau mindestens einer Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid, Carbonsäureester-, Carboxylat-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe modifiziert, so daß eine hinreichende Verträglichkeit mit dem 2. Polymeren der Mischung, dem Polyamid gewährleistet ist. Der Phasenvermittler G) wird somit durch die Modifizierung des Polyphenylenethers B₁) entbehrlich.

Die Modifizierung wird im allgemeinen durch Umsetzung eine Polyphenylenethers B₁) mit einem Modifizierungsmittel, das mindestens eine der oben genannten Gruppen enthält, in Lösung (WO-A 86/2086), in wäßriger Dispersion, in einem Gasphasenverfahren (EP-A-25 200) oder in der Schmelze gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten vinylaromatischen Polymeren oder Schlagzähmodifizierern durchgeführt, wobei wahlweise Radikalstarter zugegen sein können.

Geeignete Modifizierungsmittel (b₂₂) sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z. B. von C₁- und C₂—C₈-Alkanolen, die Mono- oder Diamine dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinhydrazid, das Säurechlorid des Trimelithsäureanhydrids, Benzol-1,2-dicarbonsäureanhydrid-4-carbonsäure-essigsäureanhydrid, Chlorethanoylsuccinaldehyd, Chlorformylsuccinaldehyd, Zitronensäure und Hydroxysuccinsäure.

Bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Formmassen als Komponente B₂) ein modifizierter Polyphenylenether eingesetzt, der durch Umsetzen von

- β_1) 50 bis 99,95, insbesondere 70 bis 98,68 Gew.-% Polyphenylenether B₁),
 β_2) 0 bis 45, insbesondere 1 bis 25 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren (b₂₁),
 β_3) 0,05 bis 10, insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-% Maleinsäure- oder Fumarsäure monoester oder -diester mit C₁- bis C₈-Alkanolen wie Methanol oder Ethanol, Maleinsäure- oder Fumarsäuremonoamid oder -diamid, die am Stickstoff gegebenenfalls mit C₁—C₈-Alkylresten substituiert sein können, Maleinimid, Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid (Monomere b₂₂)) und
 β_4) 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,08 Gew.-% Radikalstarter (b₂₃),

wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe von β_1) bis β_4) beziehen, im Verlaufe von 0,5 bis 15 Minuten bei 240 bis 375°C in geeigneten Misch- und Knetaggregaten wie Zweischnellenextruder erhältlich ist.

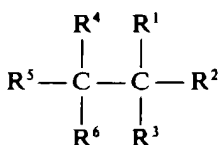
Das vinylaromatische Polymer b₁₁) ist vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich.

Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1500 bis 2 000 000, vorzugsweise im Bereich von 70 000 bis 1 000 000.

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der bereits erwähnten Monographie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen. Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol, α -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%), können auch Copolymere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, daß auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

Als Radikalstarter b₂₃) seien genannt:

Di(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, tert.-Butylperoxid, Di-(3,5,5-trimethyl-hexanol)peroxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Dipropionylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoxy-3,3,5-trimethylhexoat, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, 4,4-Di-tert.-butylperoxyvaleriansäure-butylester, 2,2-Di-tert.-butylperoxybutan, Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, 1,3-Di(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol und Di-tert.-butylperoxid. Genannt seien ebenfalls organische Hydroperoxide wie Di-isopropylbenzolmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, p-Methylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid sowie hochverzweigte Alkane der allgemeinen Struktur



wobei R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1—8 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1—8 C-Atomen, Arylgruppen wie Phenyl, Naphthyl oder 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen mit einem π -Elektronensystem und Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatomen darstellen. Die Substituenten R¹ bis R⁶ können ihrerseits funktionelle Gruppen als Substituenten enthalten, wie Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl-, Amino-, Thiol- oder Epoxidgruppen. Beispiele sind 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-Di-methyl-3,4-diphenyl-

hexan und 2,2,3,3-Tetraphenylbutan.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,5 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% eines Olefincopolymerisats, welches aus

C₁) 91 bis 96, bevorzugt 91 bis 95 und insbesondere 91,5 bis 94 Gew.-% eines α -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen und
C₂) 4 bis 9, bevorzugt 5 bis 9 und insbesondere 6 bis 8,5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder
Dicarbonsäure

aufgebaut ist.

Geeignete α -Olefine (C_1) sind im allgemeinen Ethylen, Propylen und Butylen.

Grundsätzlich eignen sich alle ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, doch werden Monocarbonsäuren bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Bevorzugte Olefinpolymerisate (C) sind Copolymere aus Ethylen und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

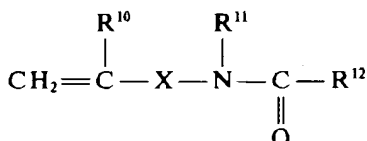
Besonders vorteilhafte Formmassen enthalten Olefincopolymerisate, die eine Dichte von 0,900 bis 0,955 g/cm³, bevorzugt von 0,925 bis 0,945 g/cm³ und eine Schmelzfließfähigkeit (Meltindex) von 1 bis 50, vorzugsweise von 1,5 bis 25 g/10 min (gemessen nach DIN 53 735 bei 190°C und 2,16 kg Belastung) aufweisen.

Diese Olefinpolymerisate sind allgemein bekannt und können gemäß den Herstellungsverfahren in Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, Bd. 19 (1980), S. 167ff hergestellt werden.

Neben den wesentlichen Komponenten A), B) und C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 25, bevorzugt 1 bis 15 und insbesondere 3 bis 12 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates enthalten. Es können übliche Schlagzähmodifizier D) verwendet werden, die für Polyamide (Komponente A) geeignet sind und Kautschuke D), die üblicherweise Polyphenylenether B) schlagzähmodifizieren.

Als kautschukelastische Polymerisate D) für Polyamide werden solche bevorzugt, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen.

Derartige Gruppen sind z. B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,
wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

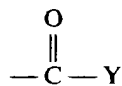
R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁–C₄-Alkylgruppe

R¹¹ Wasserstoff, eine C₁–C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R¹² Wasserstoff, eine C₁–C₁₀-Alkyl-, eine C₆–C₁₂₃-Arylgruppe oder OR¹³,

R^{13} eine C_1 – C_8 - oder C_6 – C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können.

X eine chemische Bindung, eine C₁–C₁₀-Alkylen- oder C₆–C₁₂-Arylengruppen oder



YO-Z- und NH-Z und

Z eine C₁–C₁₀-Alkyl- oder C₆–C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Beispiele für Monomere, mit denen die erwähnten funktionellen Gruppen eingeführt werden können, sind Methacrylsäureglycidylester, Acrylsäureglycidylester, Allylglycidylether, Vinylglycidylether, Itaconsäureglycidylester, Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre Metall-, insbesondere Alkalimetall- und Ammoniumsalze, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylbenzoesäure, Vinylphthalsäure, Monoester dieser Säuren mit Alkoholen ROH, wobei R bis zu 29 Kohlenstoffatome aufweist und z. B. eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Stearyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl- oder Hydroxyethylgruppe darstellt. Maleinsäureanhydrid sowie Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit tertiären Alkoholen, z. B. tert.-Butylacrylat weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Säuregruppen bezeichnet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Der Anteil der von den vorstehend aufgeführten Monomeren abgeleiteten Gruppen beträgt im allgemeinen

0,5 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

Diese Monomeren können entweder mit den anderen Monomeren bereits bei der Herstellung des Kautschuks copolymerisiert werden oder aber auf einen bereits fertig vorliegenden, nicht modifizierten Kautschuk aufgepfropft werden (ggf. unter Mitverwendung von Initiatoren, z. B. Radikalstartern).

Bei den Kautschuken handelt es sich im allgemeinen um Polymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren als Hauptkomponenten aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, (Meth)acrylsäure und Acryl- und Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Als erste bevorzugte Gruppe sind die sogenannten Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien (EPDM)-Kautschuke zu nennen, die vorzugsweise ein Verhältnis von Ethylenresten zu Propylenresten im Bereich von 40 : 60 bis 90 : 10 aufweisen.

Die Mooney-Viskositäten ($ML_1 + 4/100^\circ C$) solcher unvernetzter EPM bzw. EPDM-Kautschuke (Gelgehalte im allgemeinen unter 1 Gew.-%) liegen bevorzugt im Bereich von 25 bis 100, insbesondere von 35 bis 90 (gemessen am großen Rotor nach 4 Minuten Laufzeit bei $100^\circ C$ nach DIN 53 523).

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atome wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tri-cyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexadien-1,5,5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt im allgemeinen 0,5 bis 50, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke werden üblicherweise mit den oben genannten, reaktive Gruppen tragenden Monomeren gepfropft. Hier seien nur Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe von Kautschuken sind Copolymere mit Estern der Acryl- bzw. Methacrylsäure, z. B. mit den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i- bzw. t-Butyl- und 2-Ethylhexylestern. Zusätzlich können die Kautschuke noch die oben genannten reaktiven Gruppen z. B. in Form von Dicarbonsäuren, Derivate dieser Säuren, Vinylestern und -ethern enthalten.

Der Ethylengehalt der Copolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 98 Gew.-%, der Anteil an Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren und der Anteil des Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureesters jeweils im Bereich von 1 bis 49 Gew.-%.

Bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

50 bis 98,9 insbesondere 60 bis 95 Gew.-% Ethylen,
0,1 bis 20, insbesondere 0,15 bis 15 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäure anhydrid,

1 bis 45, insbesondere 10 bis 35 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind in der Literatur beschrieben.

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei $190^\circ C$ und 2,16 kg Belastung).

Geeignete Elastomere zur Schlagzähmodifizierung von Polyamid sind weiterhin reaktive Gruppen enthaltende Pfropfcopolymerisate mit Butadien, Butadien/Styrol-, Butadien/Acrylnitril- und Acrylesterkautschuken als Pfropfgrundlage, wie sie z. B. in den DE-A 16 94 173, DE-A 23 48 377, DE-A 24 44 584 und DE-A 27 26 256 beschrieben werden. Von diesen seien die sogenannten ABS-Polymerisate erwähnt, wie sie in den DE-A-20 35 390, DE-A-22 48 242 und der EP-A-22 216 beschrieben werden.

Als Kautschuk D können Pfropfpolymerisate aus 25 bis 98 Gew.-% eines Acrylatkautschuks mit einer Glasübertragungstemperatur von unter $-20^\circ C$ als Pfropfgrundlage (Basispolymer) und

2 bis 75 Gew.-% eines copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübertragungstemperatur von mehr als $25^\circ C$ aufweisen, als Pfropfaufgabe (Pfropfhülle) eingesetzt werden.

Die Pfropfgrundlage ist ein Acrylat bzw. Methacrylatkautschuk, wobei bis zu 40 Gew.-% weiterer Comonomerer enthalten sein können. Die C_1-C_8 -Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure sowie deren halogenierte Derivate wie auch aromatische Acrylsäureester und deren Mischungen werden üblicherweise eingesetzt. Als Comonomere in der Pfropfgrundlage seien Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Methacrylamide sowie Vinyl- C_1-C_6 -Alkylether angeführt.

Die Pfropfgrundlage kann unvernetzt oder teilweise oder vollständig vernetzt sein. Die Vernetzung wird z. B. durch Copolymerisation von vorzugsweise 0,02 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit mehr als einer Doppelbindung erzielt. Geeignete vernetzende Monomere werden z. B. in der DE-A 27 26 256 beschrieben.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin und Triallylbenzole.

Falls die vernetzenden Monomeren mehr als 2 polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, ist es vorteilhaft, ihre Menge auf nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage, zu beschränken.

Gut geeignete Pfropfgrundlagen sind Emulsionspolymerisate mit einem Gelgehalt von mehr als 60 Gew.-% (bestimmt in Dimethylformamid bei 25°C nach M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977).

Ebenfalls geeignet als Pfropfgrundlage sind Acrylat-Kautschuke mit einem Dienkern, wie sie z. B. in der EP-A 50 262 beschrieben werden.

Als Pfropfmonomere eignen sich besonders Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat oder deren Mischungen, insbesondere solche aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 9 : 1.

Die Einführung der reaktiven Gruppen in Pfropfcopolymerisate kann z. B. durch Mitverwendung der entsprechenden Monomeren bei der Herstellung der Pfropfhülle erfolgen. In diesem Fall beträgt deren Anteil an der Pfropfmonomermischung vorzugsweise 0,5 bis 30, insbesondere 1 bis 25 Gew.-%. Es ist auch möglich, die entsprechenden Monomeren als letzte Pfropfhülle getrennt aufzubringen.

Die Pfropfausbeute, d. h. der Quotient aus der Menge des aufgepfropften Monomeren und der Menge des eingesetzten Pfropfenmonomeren liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 90%.

Als weitere Kautschuke sind solche zu nennen, die den Polyphenylenether B) schlagzäh modifizieren.

Beispielhaft seien thermoplastische Kautschuke wie Polybutadien-, Polybuten-, Polyisopren-, Acrylnitrilbutadien-, Ethylenpropylen-, Polyester- oder Ethylenkautschuke und elastomere Copolymere aus Ethylen und Estern der (Meth)acrylsäure, z. B. Ethylenbutylacrylatcopolymere erwähnt. Weiterhin seien genannt Ionomere, Polyoc-
tenylene, Pfropfkautschuke mit einem Pfropfkern aus Butadien oder Isopren oder Alkyl(meth)acrylaten und
einer Pfropfhülle aus Styrol und/oder α -Methylstyrol sowie vorzugsweise Styrol-Butadien-Blockcopolymere
einschließlich AB-, ABA-, und ABAB-Blockcopolymere, die auch verschmierte Übergänge haben können, Stern-
blockcopolymere und ähnliche, analoge Isoprenblockcopolymere und (teil)hydrierte Blockcopolymere.
Diese Kautschuke können auch in mit vinylaromatischen Monomeren wie Styrol gefropfter Form eingesetzt
werden (EP-A 234 063 und US-A 46 81 915).

Die Kautschuke D weisen vorzugsweise eine Glasübertragungstemperatur von unter -30°C , insbesondere von unter -40°C auf. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschukty-
pen eingesetzt werden.

Als weiteren Bestandteil können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und
insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes (Komponente E) oder deren
Mischungen enthalten.

Bevorzugte faserförmige Verstärkungstoffe (Komponente E) sind Kohlenstoffasern, Kaliumtitanatwhisker,
Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur
besseren Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Polyamid (A) mit einer Schlichte und einem Haftvermittler
ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis
20 μm .

Die Einarbeitung dieser Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlos-
strängen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im
Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Asbest, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepul-
verter Quarz, Glimmer, Talkum, Feldspat und insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin (insbe-
sondere kalzinierter Kaolin).

Bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind z. B. 20 Gew.-% Glasfasern mit 15 Gew.-% Wollastonit und
15 Gew.-% Glasfasern mit 15 Gew.-% Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin Flammenschutzmittel F) in einer Konzentration von 0
bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Es kommen alle bekannten Flammenschutzmittel in Betracht, wie z. B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphe-
nylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate, Polyhalogenoligo- und -polycarbonate, wobei die entspre-
chenden Bromverbindungen besonders wirksam sind.

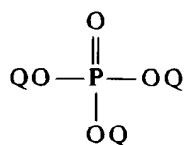
Beispiele hierfür sind Polymere des 2,6,2',6'-Tetrabrombisphenols A der Tetrabromphthalsäure, des 2,6-Di-
bromphenols und 2,4,6-Tribromphenols und deren Derivate.

Bevorzugtes Flammenschutzmittel F) ist elementarer Phosphor. In der Regel kann der elementare Phosphor mit
z. B. Polyurethanen oder anderen Aminoplasten phlegmatisiert oder gecoatet werden. Außerdem sind Konzen-
trate von rotem Phosphor z. B. in einem Polyamid, Elastomeren oder Polyolefin geeignet.

Besonders bevorzugt sind Kombinationen von elementarem Phosphor mit 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,1,4-Dodeca-
chloro-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahydro-1,4 : 7,10-dimethanodibenzo(a,e)-cyclooctan (Dechlorane®
Plus, Occidental Chemical Corp.) und gegebenenfalls einem Synergisten z. B. Antimontrioxid.

Weitere Phosphorverbindungen wie organische Phosphorsäure, Phosphonate, Phosphinate, Phosphonate,
Phosphinite, Phosphinoxide, Phosphine, Phosphite oder Phosphate sind ebenfalls bevorzugt. Als Beispiel sei
Triphenylphosphinoxid genannt. Dieses kann allein oder vermischt mit Hexabrombenzol oder einem chlorierten
Biphenyl und, wahlweise, Antimonoxid verwendet werden.

Typische für die bevorzugten Phosphorverbindungen, die gemäß in der vorliegenden Erfindung verwendet
werden können, sind solche der folgenden allgemeinen Formel



5

10 worin Q für gleiche oder verschiedene Reste Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, alkylsubstitu-
iertes Aryl und arylsubstituiertes Alkyl steht, ferner Halogen, Wasserstoff und deren Kombinationen, vorausge-
setzt, daß mindestens einer der für Q stehenden Reste ein Arylrest ist. Beispiele solcher geeigneter Phosphate
sind z. B. die folgenden: Phenylbisdodecylphosphat, Phenylbisneopentylphosphat, Phenylethylenhydrogenphos-
phat, Phenyl-bis-(3-5,5'-trimethylhexylphosphat), Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(p-tolyl)phosphat, Di-
phenylhydrogenphosphat, Bis-(2-ethyl-hecyl)phenylphosphat, Tri(nonylphenyl)phosphat, Phenylmethylhydro-
genphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Dibutylphenylphosphat und
15 Diphenylhydrogenphosphat. Die bevorzugten Phosphate sind solche, bei denen jedes Q Aryl ist. Das am meisten
bevorzugte Phosphat ist Triphenylphosphat. Weiter ist die Kombination von Triphenylphosphat mit Hexabrom-
benzol und Antimontrioxid bevorzugt.

Als Flammenschutzmittel sind auch solche Verbindungen geeignet, die Phosphor-Stickstoff-Bindungen enthal-
ten, wie Phosphonitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphorsäureesteramine, Phosphorsäureamide,
20 Phosphonsäureamide, Phosphinsäureamide, Tris(Aziridinyl)-phosphinoxid oder Tetrakis(hydroxyme-
thyl)phosphoniumchlorid. Diese entflammungshemmenden Additive sind größtenteils im Handel erhältlich.

Weitere halogenhaltige Flammenschutzmittel sind Tetrabrombenzol, Hexachlorbenzol und Hexabrombenzol
sowie halogenierte Polystyrole und Polyphenylenether.

25 Auch die in der DE-A-19 46 924 beschriebenen halogenierten Phthalimide können verwendet werden. Von
diesen hat insbesondere N,N'-Ethylenbistetraabromphthalimid Bedeutung erlangt.

Neben den wesentlichen Komponenten A), B) und C) sowie gegebenenfalls D) bis F) können die erfindungsge-
mäßigen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Deren Anteil beträgt im allge-
meinen bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis F).

30 Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsinhibitoren, Mittel gegen Wärmezerset-
zung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente und
Weichmacher.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung
zugesetzt werden können, sind z. B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z. B. Natrium-,
Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z. B. Chloriden, Bromiden oder
35 Iodiden. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte
Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugs-
weise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Ben-
zophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

40 Materialien zur Erhöhung der Abschirmung gegen elektronische Wellen wie Metallflocken, -pulver, -fasern,
metallbeschichtete Füllstoffe können mitverwendet werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse
zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester der Penta-
erythrits mit langkettigen Fettsäuren.

45 Unter den Zusatzstoffen sind auch Stabilisatoren, die die Zersetzung des roten Phosphors in Gegenwart von
Feuchtigkeit und Luftsauerstoff verhindern. Als Beispiele seien Verbindungen des Cadmiums, Zinks, Alumini-
ums, Silbers, Eisens, Kupfers, Antimons, Zinns, Manganiums, Mangans, Vanadiums, Bors, Aluminiums und Titans
genannt. Besonders geeignete Verbindungen sind z. B. Oxide der genannten Metalle, ferner Carbonate oder
Oxycarbonate, Hydroxide sowie Salze organischer oder anorganischer Säuren wie Acetate oder Phosphate bzw.
50 Hydrogenphosphate und Sulfate.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren herge-
stellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextruder
vorzugsweise Zweischneckenextruder, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend
extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert.

55 Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Dazu sind
im allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 280 bis 380°C erforderlich.
Die Abmischreihenfolge der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten
vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden. Wird die Kompo-
nente B₂ eingesetzt, so kann es von Vorteil sein, den modifizierten Polyphenylenether B₂ in einer ersten Zone
60 eines Extruders herzustellen und in einer oder mehreren nachfolgenden Zonen des Extruders mit den übrigen
Komponenten der erfindungsgemäßen Formmasse zu vermischen. Ein solches Verfahren ist in der DE-A
37 02 582 beschrieben.

Erfindungsgemäße Massen können auch durch einen Pultrusionsvorgang hergestellt werden, wie er in der
EP-A-56 703 beschrieben ist. Dabei wird der Glasfaserstrang mit der Polymermasse durchtränkt und anschlie-
65 ßend abgekühlt und zerkleinert. Die Glasfaserlänge ist in diesem Fall identisch mit der Granulatlänge und liegt
zwischen 3 und 20 mm.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit aus. Daraus hergestellte
Formkörper weisen ein ausgezeichnetes Gesamtspektrum der mechanischen sowie elektrischen Eigenschaften

aus.

Infolge dieses Eigenschaftsspektrums eignen sich die aus den erfindungsgemäßen Formmassen herstellbaren Formkörper besonders für Karosserieteile und Funktionsteile im Motorenbereich von Kraftfahrzeugen sowie für den Elektrosektor.

Füllstoffhaltige bzw. verstärkte Formkörper werden vor allem als Radblenden verwendet.

5

Beispiele

Komponente (A1)

Polyhexamethylenadipinsäureamid mit einem K-Wert nach Fikentscher von 74; gemessen in einer 1 gew.%igen Lösung von 96 gew.%iger Schwefelsäure bei 25°C. Dieser K-Wert entspricht einer relativen Viskosität η_{rel} von 2,7.

10

Komponente (A2)

15

Polycaprolactam mit einem K-Wert von 70; entsprechend einer relativen Viskosität η_{rel} von 2,5.

Komponente (B)

20

Ein modifizierter Polyphenylenether B₂ aus

94 Gew.-% Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether ($\eta_{rel} = 0,63$, gemessen in einer 1 gew.%igen Lösung in Chloroform bei 25°C),

4,5 Gew.-% Polystyrol (Schmelzfließindex MFI bei 200°C/5 kg Belastung: 24 g/10 min)

25

1,45 Gew.-% Fumarsäure und

0,05 Gew.-% 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan (Initiator)

wurde durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen von 250 bis 265°C in einem Zweischnellenextruder mit anschließender Entgasung hergestellt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet, granuliert und getrocknet.

30

Komponente (C1)

Ein Olefincopolymerisat aus

35

94 Gew.-% Ethylen und

6 Gew.-% Acrylsäure.

Dichte $\delta = 0,936 \text{ g/cm}^3$

40

MFI = 7,6 g/10 min bei 190°C und 2,16 kg Belastung

Komponente (C2)

Ein Olefincopolymerisat aus

45

91,7 gew.-% Ethylen und

8,3 gew.-% Acrylsäure

Dichte $\delta = 0,937 \text{ g/cm}^3$

MFI = 11,8 g/10 min (190°C/2,16 kg)

50

Komponente (C1*) (zum Vergleich)

Ein Olefincopolymerisat aus

55

98 Gew.-% Ethylen und 2 Gew.-% Acrylsäure

Dichte $\delta = 0,923 \text{ g/cm}^3$

MFI = 10,2 g/10 min (190°C/2,16 kg)

Komponente (C2*)

60

Ein Olefincopolymerisat aus

90 Gew.-% Ethylen

10 Gew.-% Acrylsäure

Dichte $\delta = 0,951 \text{ g/cm}^3$

MFI = 17,5 g/10 min (190°C/2,16 kg)

Komponente (C3*)

Ein Olefincopolymerisat aus

- 5 70 Gew.-% Ethylen und
25 Gew.-% Butylacrylat und
5 Gew.-% Acrylsäure
MFI = 20 g/10 min (190°C (2,16 kg))

- 10 Die Herstellung der Olefincopolymerisation (C) erfolgt durch Copolymerisation der Monomeren bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur.

Komponente (C4*)

- 15 Ein modifizierter EP-Pfropfkautschuk bestehend aus

- 44 Gew.-% Ethylen,
55,5 Gew.-% Propylen
und
20 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid

Komponente (D)

- 25 Ein Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer mit einem Styrolgehalt von 30 Gew.-% (Cariflex® TR 1102 der Fa. Shell).

Komponente (E1)

- 30 Wollastonit der mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 10 μm und einer spezifischen Oberfläche von 5 m^2/g .

Komponente (E2)

Calciniertes Kaolin der spezifischen Oberfläche von 8 m^2/g .

- 35 Komponente (E3)

Talkum der mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 6,5 μm .

Herstellung der Formmassen

- 40 Die Komponenten A bis E wurden in einem Zweischnellenextruder von 40 mm gemischt, bei einer Zylinder-temperatur von 280°C geschmolzen. Der Schmelzstrang wurde durch ein Wasserbad geführt und granuliert. Das getrocknete Granulat wurde bei 280°C zu Normalkleinstäben gespritzt. Die Kerbschlagzähigkeit a_K wurde nach ISO 180/4A bestimmt, die Durchstoßarbeit W_g nach DIN 53 443 an Rundscheiben (Durchmesser: 60 mm, Dicke: 2 mm) bestimmt sowie der Zugmodul E_z nach DIN 53 457.

- 45 Die Messung der Abriebfestigkeit wurde mittels einer Stift-Scheiben-Meßanordnung durchgeführt. Hierzu wurde ein axial beweglicher Stift (Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen) mit einer Flächenpres-sung von 3,14 N/mm^2 auf eine rotierende Scheibe aus Stahl gepreßt. Die Gleitgeschwindigkeit betrug 0,5 m/sec. Die Gleitflächentemperatur 35°C. Die Reibungskraft und die Abnahme der Stiftlänge wurde durch optische
50 Meßanordnungen kontrolliert und gemessen. Die Meßgröße Δs war das Verhältnis der Abnahme der Stiftlänge pro zurückgelegtem km der Stahldrehscheibe.

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen.

55

60

65

Tabelle

Nr.	Zusammensetzung [Gew.-%]						a _k Izod-Kerb- schlagzähigkeit [kJ/m ²]	E _z Zugmodul [N/mm ²] 3100	Δs Abrieb- festigkeit [μm/km]	5
1	35 (A1)	33 (B)	4 (C1)	8 (D)	20 (E1)	11		3100	2	
2	35 (A1)	33 (B)	4 (C2)	8 (D)	20 (E1)	10				
3	35 (A2)	35 (B)	4 (C2)	6 (D)	20 (E2)	9		3050	1	10
4*	35 (A1)	33 (B)	4 (C1*)	8 (D)	20 (E1)	6		2700	2	
5*	35 (A1)	33 (B)	4 (C2*)	8 (D)	20 (E1)	5		3000	2	
6*	37 (A2)	30 (B)	3 (C3*)	10 (D)	20 (E2)	9		3000	16	
7*	34 (A1)	38 (B)	6 (C4*)	12 (D)	10 (E1)	12		2200	9	
* Zum Vergleich:										15
4* gemäß WO 87/540										
5* gemäß EP-A-236 593										
6,7* gemäß EP-A-236 596										

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
 - A) 5 bis 95,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
 - B) 4 bis 70 Gew.-% eines Polyphenylenethers und
 - C) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Olefincopolymerisats, welches aus
 - C₁) 96 bis 91 Gew.-% eines α-Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen und
 - C₂) 4 bis 9 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure aufgebaut ist,
 - sowie darüber hinaus
 - D) 0 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats,
 - E) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen und
 - F) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 aus
 - 15 bis 94 Gew.-% der Komponente A)
 - 4 bis 60 Gew.-% der Komponente B)
 - 1 bis 10 Gew.-% der Komponente C)
 - 1 bis 15 Gew.-% der Komponente D).
3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 aus
 - 5 bis 88 Gew.-% der Komponente A)
 - 5 bis 40 Gew.-% der Komponente B)
 - 1 bis 10 Gew.-% der Komponente C)
 - 1 bis 15 Gew.-% der Komponente D) und
 - 5 bis 30 Gew.-% der Komponente E).
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B) aus
 - 70 bis 99,95 Gew.-% eines unmodifizierten Polyphenylenethers (B1) und 0,05 bis 30 Gew.-% eines Phasenvermittlers G) aufgebaut ist.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltend als Komponente B) einen modifizierten Polyphenylenether B2).
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen das Olefincopolymerisat C) aus
 - C₁) 91 bis 95 Gew.-% Ethylen und
 - C₂) 5 bis 9,0 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen dieser Säuren aufgebaut ist.
7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 4 bis 6, enthaltend 1 bis 15 Gew.-% eines Flammenschutzmittels F).
8. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 7, in denen die Füllstoffe (E) Wollastonit oder Kaolin oder Glasfasern oder Kohlenstoff-Fasern oder Mischungen dieser Stoffe sind.
9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern.
10. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

— Leerseite —